



AUSLEGESCHRIFT 1 154 092

F 35958 IVb/12 o

ANMELDETAG: 7. FEBRUAR 1962

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 12. SEPTEMBER 1963

zurückg.

versagt

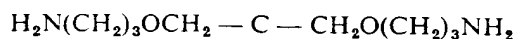
erteilt

Sammlungsexemplar
Patentabteilung

1

Es ist bekannt, daß sich aliphatische Amine durch Phosgenierung leicht in die zugehörigen Isocyanate überführen lassen. Es ist aber auch bekannt, daß Äthergruppen aufweisende Diamine, wie sie beispielsweise durch Anlagerung von Acrylnitril an bifunktionelle Alkohole und anschließende Hydrierung gewonnen werden können, bei der Phosgenierung auf Grund einer Ätherspaltung hauptsächlich Spaltungsprodukte liefern, während die erwarteten Diisocyanate nur in schlechter Ausbeute entstehen (Ann., 562, S. 87 [1949]).

Es wurde gefunden, daß sich im Gegensatz zu diesem bekannten Stand der Technik Äthergruppen enthaltende Amine der allgemeinen Formel

 R_1  R_2

in der R_1 und R_2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Chloralkyl- oder einen γ -Aminopropoxymethylrest bedeuten und wobei die Reste R_1 und R_2 einen cycloaliphatischen Ring bilden können, in an sich bekannter Weise vorzugsweise in einem indifferenten Lösungsmittel mit Phosgen umsetzen lassen, wobei in guter Ausbeute die entsprechenden Isocyanate entstehen. Eine Ätherspaltung tritt dabei bemerkenswerterweise überhaupt nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße ein. An Stelle der freien Amine können üblicherweise auch deren Salze, wie Chlorhydrate oder Carbamate, eingesetzt werden.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Amine lassen sich beispielsweise aus 2,2-Dimethylolpropan, 3,3-Dimethylol-n-pentan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Dichlor-2,2-dimethylolpropan, 2-Methyl-2-propyl-propandiol-(1,3), 1,1-Dihydroxymethylcyclohexan, 2,2-Dicyclohexyl-propandiol-(1,3) und Acrylnitril mit nachfolgender Hydrierung des Adduktes herstellen. Das 2,2-Dicyclohexyl-propandiol-(1,3) ist aus dem Dicyclohexylmalonsäurediäthylester durch Reduktion darstellbar.

Die Phosgenierung der Amine erfolgt in bekannter Weise nach den üblichen technischen Methoden der Phosgenierung, z. B. durch eine Kaltphasen-Heißphasen-Phosgenierung, oder aber auch nach dem Hydrochlorid-Verfahren, wobei das entsprechende Aminhydrochlorid phosgeniert wird. Sie kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden, wobei man sich vorzugsweise eines inerten Lösungsmittels bedient, etwa Toluol, Xylol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder Nitrobenzol. Zur Erzielung

Verfahren zur Herstellung
von Äthergruppen enthaltenden
Polyisocyanaten

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen

Dr. Wolfgang Lehmann, Leverkusen,
und Dr. Heinz Ziemann, Leichlingen (Rhld.),
sind als Erfinder genannt worden

2

einer guten Ausbeute ist es in vielen Fällen zweckmäßig, die Temperatur bei der Phosgenierung nicht zu hoch zu wählen. Aus diesem Grunde ist üblicherweise die Kaltphasen-Heißphasen-Phosgenierung dem Hydrochlorid-Verfahren vorzuziehen, da in ersterem Fall das Gemisch aus Carbaminsäurechlorid und Aminhydrochlorid in einer derartig feinen Suspension anfällt, daß die Heißphasen-Phosgenierung schon bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C in kurzer Zeit beendet ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Isocyanate fallen schon in einer derart reinen Form an, daß eine besondere Reinigung durch Umkristallisieren oder Destillieren nicht notwendig ist. Ein kurzes Erwärmen des Reaktionsgutes im Vakuum unterhalb des Siedepunktes bzw. ein Ausblasen mit einem indifferenten Gas bei erhöhten Temperaturen zur Zerstörung etwa noch vorhandener Carbaminsäurechloride oder zur Entfernung von überschüssigem Phosgen reicht völlig aus.

Die erhaltenen Polyisocyanate sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren. Sie können als solche Verwendung finden, aber auch z. B. als Urethan-Polyisocyanate durch Addition von Polyalkoholen an diese Isocyanate, wobei ein OH-Äquivalent bevorzugt auf zwei NCO-Äquivalente zur Einwirkung gelangt, ferner als Harnstoffgruppen enthaltende Diisocyanate durch Reaktion von Wasser mit dem Isocyanat bei tieferen oder nur mäßig erhöhten Temperaturen, ferner als Trimerisierungsprodukte der Isocyanate, ferner als

Biuretrgruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie nach der französischen Patentschrift 1 228 477 zugänglich sind, oder auch als verkappte Polyisocyanate, die ihre NCO-Gruppen in bekannter Weise in der Wärme in Freiheit setzen. Auch sind die Verfahrensprodukte geeignete Ausgangsstoffe für die Herstellung von Di-, Tri- und Tetraäthyleniminharstoffen.

Beispiel 1

100 Gewichtsteile 1,3-bis-(γ -Aminopropoxy)-2,2-dimethylpropan löst man in 1000 Gewichtsteilen Toluol und leitet unter Rühren in die gekühlte Lösung trockenes Kohlendioxyd ein. Das Reaktionsgemisch wird dann im CO_2 -Strom auf 40 bis 50°C erwärmt, wobei die anfangs gallertartige Masse dünnflüssig und gut rührbar wird. Nach erfolgter Sättigung mit Kohlendioxyd kühlt man wieder auf 0°C ab und leitet einen kräftigen Strom von Phosgen durch das Reaktionsgefäß. Im Verlaufe der Phosgenierung unter langsamer Temperaturerhöhung bildet sich eine kristalline Suspension, und nach 10 Stunden (7 Stunden bei 90 bis 106°C) liegt eine klare Lösung vor. Nach kurzem Ausblasen mit trockenem Stickstoff wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein gelbes Öl, das im Hochvakuum destilliert wird. Nach Abtrennung eines geringen Vorlaufes (4 Gewichtsteile) erhält man bei Kp. 109 bis 115°C/0,11 bis 0,16 mm 93 Gewichtsteile (75% der Theorie) 1,3-bis-(γ -Isocyanatopropoxy)-2,2-dimethylpropan.



Berechnet ... C 57,75, H 8,20, N 10,37%;

gefunden ... C 57,93, H 8,27, N 10,33, Cl 0,70%.

NCO-Gehalt = 30,75%.

Nach fraktionierter Destillation an einer Kolonne von $\frac{3}{4}$ m Höhe enthält das Diisocyanat nur noch 0,1% Chlor (Kp. 111 bis 113°C/0,07 mm).

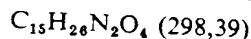
Beispiel 2

100 Gewichtsteile 1,3-bis-(γ -Aminopropoxy)-2,2-dimethylpropan werden in 1000 Gewichtsteilen Xylol gelöst, und in diese Lösung leitet man unter Rühren und Kühlung trockenen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Das in exothermer Reaktion gebildete Dihydrochlorid des Diamins fällt in Form eines dicken, farblosen Kristallbreis aus. Nach 6stündigem Durchleiten von Phosgen bis zur Siedetemperatur des Xylols ist nahezu vollständige Lösung eingetreten. Anschließend wird unter Abkühlung 2 Stunden mit trockenem Stickstoff ausgeblasen. Man destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand, ein dunkelgelbes Öl, wird im Hochvakuum destilliert. Nach Abtrennung eines geringen Vorlaufes erhält man bei Kp. 118 bis 122°C/0,45 mm 80 Gewichtsteile (65% der Theorie) an 1,3-bis-(γ -Isocyanatopropoxy)-2,2-dimethylpropan (NCO-Gehalt = 30,9%).

Beispiel 3

246 Gewichtsteile (1 Mol) 1,3-Bis-(γ -aminopropoxy)-2,2-diäthylpropan in 4000 Gewichtsteilen 1,2-Dichlorbenzol werden durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd bei 50 bis 60°C in das Carbaminat übergeführt. In die auf 0°C abgekühlte Suspension

leitet man unter Rühren 300 bis 400 Gewichtsteile Phosgen ein. Das Reaktionsgemisch wird in 3 bis 4 Stunden unter Durchleiten von Phosgen auf 140°C gebracht und die klare Lösung weiter 2 bis 3 Stunden mit Phosgen bei 150 bis 170°C behandelt. Anschließend bläst man mit Stickstoff unter langsamer Abkühlung aus und dampft das Dichlorbenzol im Vakuum ab. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Man gewinnt daraus bei Kp. 152 bis 158°C/1 mm Hg 242 Gewichtsteile (81% der Theorie) 1,3-(γ -isocyanatopropoxy)-2,2-diäthylpropan.

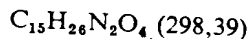


Berechnet ... C 60,38, H 8,78, N 9,39%;

gefunden ... C 60,35, H 8,73, N 9,44, Cl 0,4%.

Beispiel 4

Eine Lösung von 246 Gewichtsteilen (1 Mol) 1,3-Bis-(γ -aminopropoxy)-2-methyl-2-propylpropan in 4000 Gewichtsteilen Dichlorbenzol wird bei 50 bis 60°C mit trockenem Kohlendioxyd gesättigt. In die auf 0°C abgekühlte Carbaminatsuspension leitet man 400 Gewichtsteile Phosgen ein. Im Verlauf von 4 Stunden wird die Reaktionstemperatur bei weiterer Phosgenzugabe auf 145°C erhöht und für 1 bis 2 Stunden gehalten. Die klare Reaktionslösung wird mit Stickstoff ausgeblasen und im Vakuum eingengt. Den Rückstand destilliert man im Hochvakuum und gewinnt daraus bei Kp. 160 bis 165°C/1,5 mm Hg 210 Gewichtsteile (70% der Theorie) 1,3-Bis-(γ -isocyanatopropoxy)-2-methyl-2-propylpropan.



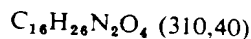
Berechnet ... C 60,38, H 8,78, N 9,39%;

gefunden ... C 60,24, H 8,85, N 9,42%.

Beispiel 5

Eine Lösung von 258 Gewichtsteilen (1 Mol) 1,1-Bis-(γ -aminopropoxymethyl)-cyclohexan in 4000 Gewichtsteilen 1,2-Dichlorbenzol wird unter Rühren bei 40 bis 60°C mit trockenem Kohlendioxyd gesättigt und auf 5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden nun 200 bis 300 Gewichtsteile Phosgen eingeleitet. Anschließend erwärmt man das Reaktionsgemisch im Phosgenstrom innerhalb 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 130°C. Die klare Reaktionslösung wird dann noch weitere 2 Stunden bei 130 bis 145°C mit Phosgen behandelt. Nach Ausblasen mit Stickstoff wird das Lösungsmittel durch Destillation bei vermindertem Druck abgetrennt.

Der braungelbe, ölige Rückstand wird durch Hochvakuum-Destillation gereinigt und liefert bei Kp. 175 bis 185°C/1 mm Hg 232 Gewichtsteile (75% der Theorie) 1,1-Bis-(γ -isocyanatopropoxymethyl)-cyclohexan.



Berechnet ... C 61,94, H 8,43, N 9,02, NCO 27,07%;

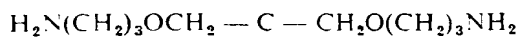
gefunden ... C 62,41, H 8,60, N 9,14, NCO 26,90%.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Äthergruppen enthaltenden Polyisocyanaten, dadurch gekenn-

5

zeichnet, daß man Äthergruppen enthaltende Amine der allgemeinen Formel

$$R_1$$


$$R_2$$

6

in der R_1 und R_2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Chloralkyl- oder einen γ -Aminopropoxymethylrest bedeuten und wobei die Reste R_1 und R_2 einen cycloaliphatischen Ring bilden können, in an sich bekannter Weise mit Phosgen umgesetzt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,3-bis-(γ -Aminopropoxy)-2,2-dimethyl-propan in an sich bekannter Weise mit Phosgen umgesetzt.